

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-074887

(43)Date of publication of application : 23.03.2001

C

(51)Int.Cl.

G21F 9/28  
B08B 3/08

(21)Application number : 11-255424

(71)Applicant : HITACHI LTD  
KURITA ENGINEERING CO LTD

(22)Date of filing : 09.09.1999

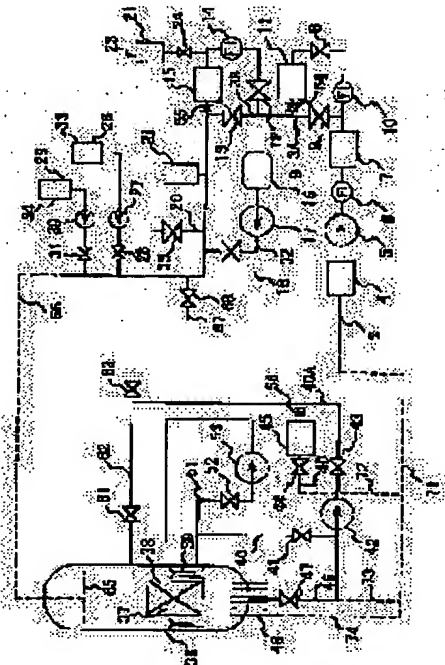
(72)Inventor : ISHIDA KAZUNARI  
ANAZAWA KAZUMI  
TAKAMORI YOSHIYUKI  
UETAKE NAOTO  
NAGASE MAKOTO  
YOSHIKAWA HIROO  
TAMAGAWA TADASHI

## (54) CHEMICAL DECONTAMINATION METHOD

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To suppress the decrease in the thickness of a structure member due to corrosion for a nuclear power plant and efficiently eliminate a radioactive nuclide.

**SOLUTION:** First, oxidation decontamination is made. A potassium permanganate solution is supplied from a circulation pipeline 3 to a reactor pressure vessel 36 that is a structure member made of stainless steel, purification system piping 40 that is a structure member made of carbon steel, and drain piping 46. The structure members are subjected to oxidation decontamination by the operation of the potassium permanganate. Then, using an oxalic acid solution, the structure member is subjected to reduction decontamination. The oxalic acid solution contains hydrazine.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Pat nt number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rej ction]

[Dat of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Pat nt Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-74887

(P2001-74887A)

(43) 公開日 平成13年3月23日 (2001.3.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
G 2 1 F 9/28	5 2 5 5 2 1	G 2 1 F 9/28	5 2 5 D 3 B 2 0 1 5 2 1 D
B 0 8 B 3/08		B 0 8 B 3/08	A

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-255424

(22) 出願日 平成11年9月9日 (1999.9.9)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(71) 出願人 390027188

栗田エンジニアリング株式会社

大阪府大阪市中央区北浜2-2-22 (北  
浜中央ビル9F)

(72) 発明者 石田 一成

茨城県日立市大みか町七丁目2番1号 株  
式会社日立製作所電力・電機開発研究所内

(74) 代理人 100068504

弁理士 小川 勝男 (外1名)

最終頁に続く

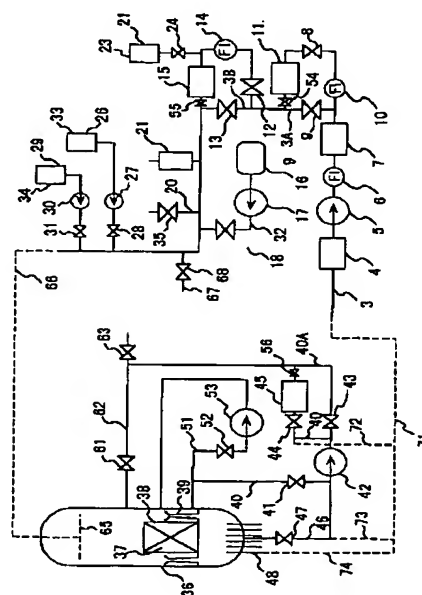
(54) 【発明の名称】 化学除染方法

## (57) 【要約】

【課題】 原子力プラントに対して構造部材の腐食減肉を抑制でき、かつ放射性核種の除去を効率良く行う。

【解決手段】 最初に、酸化除染が行われる。過マンガン酸カリウム水溶液が、循環管路3からステンレス鋼製構造部材である原子炉圧力容器36、炭素鋼製構造部材である浄化系配管40及びドレン配管46に供給される。これらの構造部材が過マンガン酸カリウムの作用によって酸化除染される。次に、シュウ酸水溶液を用いて、上記の構造部材が還元除洗される。シュウ酸水溶液はヒドラジンを含んでいる。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】 冷却材と接する面がステンレス鋼である第1構造部材と、冷却材と接する面が炭素鋼、または前記ステンレス鋼よりも耐食酸性の劣る、クロムを含む鉄基合金である第2構造部材を備えた原子力プラントにおいて、最初に、酸化除染剤を含む酸化除染液を、前記第1構造部材及び前記第2構造部材内に供給し、その後、還元除染剤を含む還元除染液を、前記第1構造部材及び前記第2構造部材内に供給することを特徴とする化学除染方法。

【請求項2】 冷却材と接する面がステンレス鋼である第1構造部材と、冷却材と接する面が炭素鋼、または前記ステンレス鋼よりも耐食性の劣る、クロムを含む鉄基合金である第2構造部材を備えた原子力プラントにおいて、前記第1構造部材と前記第2構造部材とを連通させた状態で、最初に、酸化除染剤を含む酸化除染液を、前記第1構造部材及び前記第2構造部材内に供給し、その後、前記第1構造部材と前記第2構造部材とを連通させた状態で、還元除染剤を含む還元除染液を、前記第1構造部材及び前記第2構造部材内に供給することを特徴とする化学除染方法。

【請求項3】 前記原子力プラントは、水素注入を経験した原子力プラントである請求項1または2に記載の化学除染方法。

【請求項4】 前記還元除染液がヒドラジンを含んでいる請求項1、2または3に記載の化学除染方法。

【請求項5】 酸化除染液の温度が70℃を超えて100℃未満の範囲にある請求項1～4のいずれかに記載の化学除染方法。

【請求項6】 酸化除染液の温度が75℃以上で100℃未満の範囲にある請求項5に記載の化学除染方法。

【請求項7】 前記還元除染液による還元除染終了後、その還元除染液に含まれた前記還元除染剤を分解処理する請求項1、2または3に記載の化学除染方法。

【請求項8】 前記還元除染液による還元除染終了後、その還元除染液に含まれた前記還元除染剤及び前記ヒドラジンを分解処理する請求項4に記載の化学除染方法。

【請求項9】 前記分解処理は、酸化剤の存在下で触媒によって行う請求項7または8に記載の化学除染方法。

【請求項10】 前記分解処理は、酸化剤の存在下で紫外線照射によって行う請求項7に記載の化学除染方法。

【請求項11】 前記ステンレス鋼よりも耐食性の劣る、クロムを含む鉄基合金が、13重量%未満のクロムを含む鉄基合金である請求項1または2に記載の化学除染方法。

【請求項12】 前記還元除染剤は、少なくともシュウ酸を含んでいる請求項1、2または3に記載の化学除染方法。

【請求項13】 前記酸化除染剤は、Fe(3+)からFe(2+)への還元電位より大きい還元電位を持つ化学種のな

かから選ばれた少なくとも1種類以上の化学種を含んでいる請求項1、2または3に記載の化学除染方法。

【請求項14】 Fe(3+)からFe(2+)への還元電位より大きい還元電位を有する前記化学種は、 $MnO_4^-$ 、 $Ce(4+)$ 、 $Cr_2O_7^{2-}$ 、 $HCrO_4^-$ 、 $BrO_3^-$ 、 $ClO_3^-$ 、 $IO_3^-$ 、 $Co(3+)$ 、 $H_2O_2$ 、 $O_3$ の少なくとも1種類以上の化学種である請求項13に記載の化学除染方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、化学除染方法に係り、特に、沸騰水型原子炉を用いた沸騰水型原子力プラントに適用するのに好適で、放射性核種に汚染された一次冷却系の機器、配管及びこれらを含む系統の金属部材表面から放射性核種を除去する化学除染方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 原子力プラントの放射性核種に汚染された一次冷却系の機器及び配管の冷却材と接する表面から、放射性核種を化学的に除去する技術としては、酸化除染剤と還元除染剤を交互に用いて行う化学除染方法が知られている。放射性核種は、機器及び配管の表面に存在する、ヘマタイト( $\alpha-Fe_2O_3$ )、ニッケルフェライト( $NiFe_2O_4$ )及びマグネタイト( $Fe_3O_4$ )といった鉄を多く含む酸化物(以下、鉄系酸化物という)、及びクロム酸化物( $Cr_2O_3$ )及び鉄クロマイト( $FeCr_2O_4$ )といったクロムを多く含む酸化物(以下、クロム系酸化物という)などの酸化物中に取り込まれている。

【0003】 鉄系酸化物は酸及び還元剤に溶解し易く、クロム系酸化物は酸化剤に溶解し易い。従って、化学除染方法は、配管及び機器の表面に存在する鉄系酸化物及びクロム系酸化物を除去するために、酸化除染剤及び還元除染剤を交互に使用する。

【0004】 酸化除染剤及び還元除染剤を交互に用いる従来の化学除染方法としては、酸化除染剤として過マンガン酸を、還元除染剤としてシュウ酸などのジカルボン酸を用いて原子炉の金属製構造部品を化学的に汚染除去する方法がある。これは、特公平3-10919号公報に記載されている。

【0005】 特表平2-503600号公報は、加圧水型原子炉に適用した化学除染方法を記載している。この化学除染方法は、最初に過マンガン酸及びクロム酸を含む酸化除染剤を用いた酸化除染を行い、次にシュウ酸を含む還元除染剤を用いた還元除染を行う。炭素鋼、クロム系のステンレス鋼、ニッケル合金、及びその他の原子炉に一般的に使用される材料の、酸化除染によって変化した表面層が、還元除染によって完全に除去されることが、併せて記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 沸騰水型原子力プラ

トに酸化除染及び還元除染を適用して、放射性核種に汚染された一次冷却系の機器及び配管の除染を行う場合、還元除染剤を用いた還元除染を先に行い、酸化除染剤を用いた酸化除染がその後に実行される。これは、酸化剤除染で溶解させる鉄クロマイトが少なく、還元除染剤で溶解させるヘマタイトなどの鉄酸化物が多く存在するためである。

【0007】沸騰水型原子力プラントは、ステンレス鋼で製作された構造部材、及び炭素鋼で製作された構造部材を含んでいる。炭素鋼は、ステンレス鋼に比べて還元

【0008】また、鉄系酸化物のマグネタイトは高温水中で構造部材の表面に多く生成されるが、この酸化物もシュウ酸溶液中ではヘマタイト及びニッケルフェライトなどの鉄系酸化物よりも溶解し易い。このため、沸騰水型原子力プラントでは、ステンレス鋼で製作された構造部材の部分に対してのみ化学除染を実施している。

【0009】本発明の目的は、原子力プラントに対して構造部材の腐食減肉を抑制でき、かつ放射性核種の除去が効率良く行える化学除染方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記した目的を達成する本発明の特徴は、冷却材と接する面がステンレス鋼である第1構造部材と、冷却材と接する面が炭素鋼、または前記ステンレス鋼よりも耐食性の劣る、クロムを含む鉄基合金である第2構造部材を備えた原子力プラントにおいて、最初に、酸化除染剤を含む酸化除染液を、前記第1構造部材及び前記第2構造部材内に供給し、その後、還元除染剤を含む還元除染液を、前記第1構造部材及び前記第2構造部材内に供給することにある。

【0011】最初に酸化除染液による酸化除染を実行するので、構造部材の表面に形成されて酸化皮膜中のマグネタイトが還元除染液で溶解しにくいヘマタイトに変わる。このため、酸化除染の後に、還元除染液による還元除染を行っても、構造部材の腐食減肉量が低減される。更に、第1構造部材及び第2構造部材の除染を並行して行うことができるので、材質の異なる構造部材の部分が除染対象となっても放射性核種の除去を効率よく行うことができる。

【0012】本発明の好ましい実施形態は、前記第1構造部材と前記第2構造部材とを連通させた状態で、最初に、酸化除染剤を含む酸化除染液を、前記第1構造部材及び前記第2構造部材内に供給し、その後、前記第1構造部材と前記第2構造部材とを連通させた状態で、還元除染剤を含む還元除染液を、前記第1構造部材及び前記第2構造部材内に供給することにある。この実施態様は、上記の効果を達成することができ、しかも第1構造部材と第2構造部材を連通して各除染液を供給するので、各除染液を各々の構造部材に別々に供給する必要はない。このため、第1構造部材及び第2構造部材への各除染液

の供給を簡単に行える。

【0013】本発明の好ましい他の実施形態は、原子力プラントが、水素注入を経験した原子力プラントであることにある。水素注入を経験した原子力プラントの構造部材の冷却材と接触する面に形成される酸化皮膜の厚みが薄い。この酸化皮膜の厚みは、特に第2構造部材で薄い。酸化除染を最初に行うことによって酸化被膜中のマグネタイトが溶解しにくいヘマタイトに変わるので、水素注入を経験した原子力プラントであっても、構造部材、特に第2構造部材の腐食減肉量が低減する。

【0014】また、第1構造部材の酸化皮膜中のクロムとの複合酸化物の形態で存在する放射性コバルトは酸化除染によって溶出しやすい形態に変わるので、次の還元除染で容易に溶出される。このため、放射性核種の除去効率が著しく向上する。

【0015】本発明の好ましい他の実施形態は、前記還元除染液がヒドラジンを含んでいることにある。還元除染液がヒドラジンを含んでいるので、還元除染液のpHが酸性側から中性側に緩和される。このため、構造部材、特に第2構造部材の母材の腐食量を低減できる。

【0016】本発明の好ましい他の実施形態は、酸化除染液の温度が70℃を超えて100℃未満の範囲にあることである。酸化除染液の温度が70℃を超えているので還元除染液による酸化物の溶出が抑制され、構造部材の腐食減肉量がより低減される。

【0017】また、酸化除染液の温度が100℃未満であるので、酸化除染液の蒸気によって除洗されない個所の発生が抑制される。望ましくは、酸化除染液の温度が75℃以上で100℃未満の範囲にあることである。酸化除染液の温度を75℃以上にするので、構造部材の腐食減肉量が著しく低減される。

【0018】本発明の好ましい他の実施形態は、前記還元除染液による還元除染終了後、その還元除染液に含まれた前記還元除染剤を分解処理することである。還元除染剤は分解によって水と炭酸ガスになるので放射性廃棄物の発生量は著しく減少する。

【0019】本発明の好ましい他の実施形態は、前記還元除染液による還元除染終了後、その還元除染液に含まれた前記還元除染剤及び前記ヒドラジンを分解処理することである。ヒドラジンは分解により窒素と水になるので、放射性廃棄物の発生量の抑制に大きく貢献する。

【0020】本発明の好ましい他の実施形態は、前記分解処理は、酸化剤の存在下で触媒によって行うことにある。また、本発明の好ましい他の実施形態は、還元除染剤の分解処理は、酸化剤の存在下で紫外線照射によって行うことにある。

【0021】

【発明の実施の形態】発明者等は、水素注入が実施された沸騰水型原子力プラントに対する化学除染、すなわち還元除染及び酸化除染を行う化学除染について詳細な検

討を行った。本発明は、この検討により得られた新たな知見に基づいてなされたものである。その検討結果を以下に詳細に説明する。

【0022】まず、酸化除染及び還元除染の炭素鋼への影響について調べた。図2に実験結果を示す。酸化除染剤である $\text{KMnO}_4$ を500ppm含む $\text{KMnO}_4$ 水溶液を酸化除染液として用い、ヒドラジンでpHを2.5に調整した、2000ppmの還元除染剤であるシュウ酸を含むシュウ酸水溶液を還元除染液として用いた。酸化除染は、炭素鋼の試験片を酸化除染液に浸漬して行った。また、還元除染は、その試験片をその還元除染液に浸漬して行った。図2の「酸化処理なし」は、炭素鋼の試験片に対して、還元除染6時間、酸化除染2時間、還元除染6時間、酸化除染3時間、還元除染6時間（合計の除染時間は25時間）を順番に行った場合における、試験片（炭素鋼）の腐食減肉量を示している。

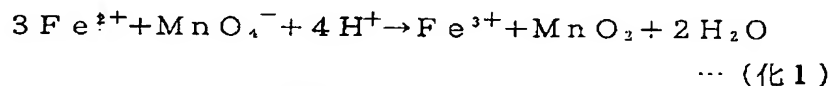
【0023】図2の「酸化処理あり」は、「酸化処理なし」での最初の還元除染の前に、酸化除染3時間を更に加えて行った場合における、試験片の腐食減量を示している。「酸化処理あり」における合計の除染時間は、28時間である。この図から明らかであるように、最初に

酸化除染を行うことによって、炭素鋼の腐食減肉量が、最初に還元除染を行う場合に比べて約1/5に低減できる。

【0024】次に、マグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )及びヘマタイト( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )を、ヒドラジンでpHを2.5に調整した、シュウ酸を2000ppm含むシュウ酸水溶液（還元除染液）内に別々に浸漬した。マグネタイト及びヘマタイトの各々のシュウ酸水溶液に対する溶解速度を確認した。図3にマグネタイト及びヘマタイトの各々の溶解速度を示す。マグネタイト及びヘマタイトは鉄系酸化物であるが、ヘマタイトの方がマグネタイトより溶解速度が小さくなった。

【0025】この実験結果から、酸化除染を還元除染の前に行うことにより炭素鋼の腐食減肉量が約1/5に減少した原因は、炭素鋼の表面に存在するマグネタイトが、酸化除染液中の $\text{MnO}_4^-$ イオンにより酸化されることによって、シュウ酸水溶液に比較的溶解しにくいヘマタイトに変化したためと考えられる。すなわち、以下に示す(化1)の反応が生じた。

【0026】  
【化1】



【0027】表1に $\text{Fe}(3+)$ 及び $\text{MnO}_4^-$ の還元電位、 $\text{Fe}(2+)$ を $\text{Fe}(3+)$ に還元するのに十分な大きさの還元電位を持つ酸化除染剤の還元電位、及びとその反応

式を示す。  
【0028】  
【表1】

表1 25℃における各還元反応の還元電位

反 応 式	還元電位/V
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.679
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- = \text{Ce}^{3+}$	1.72
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.232
$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- = \text{Co}^{2+}$	1.92
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.451
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.423
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.085
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.076
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1.776

【0029】表1の値を用いて(化1)の反応におけるギブスの自由エネルギーを計算すると、 $-267\text{kJ/mol}$ で負の値となる。従って、(化1)の反応は熱力学的には十分起こりうる反応である。

【0030】以上のことから、炭素鋼で製作された構造

部材を化学除染する場合には、還元除染剤を用いた還元除染を行う前に、酸化除染剤を用いた酸化除染を行うとよい。これによって、炭素鋼が還元除染剤に曝された場合における炭素鋼の腐食減肉量を抑制できる。

【0031】鋭敏化SUS304を試験片として用い

て、炭素鋼の場合と同様な酸化除染液及び還元除染液を用いて実験を行った。この実験により確認されたその試験片の腐食減肉量を図4に示す。

【0032】図4において、「酸化処理なし」は、鋭敏化SUS304の試験片に対して、還元除染8時間、酸化除染4時間、還元除染8時間、酸化除染4時間、還元除染8時間（合計の除染時間は32時間）を順番に行った場合における、試験片（炭素鋼）の腐食減肉量を示している。

【0033】「酸化処理あり」は、「酸化処理なし」での最初の還元除染の前に、酸化除染4時間を更に加えて行った場合における、試験片の腐食減量を示している。鋭敏化SUS304の場合も、炭素鋼の場合と同様に「酸化処理あり」で腐食減肉量の抑制効果が見られる。「酸化処理あり」では、鋭敏化SUS304の腐食減肉量は0である。これは、鋭敏化に起因した炭化クロム（ $Cr_{23}C_6$ ）の析出により生じたCr欠乏部位の腐食減肉が抑制された結果と考えられる。

【0034】図2及び図4に示されていないが、ステンレス鋼より耐食性の劣る鉄基合金（Cr含有量が13重量%未満の鉄基合金）においても、酸化除染を最初に行うことにより同様の腐食減肉量の抑制効果が生じる。

【0035】近年、沸騰水型原子力プラントに水素注入が適用されつつある。水素注入を行った沸騰水型原子力プラントでは、構造部材の表面に形成される酸化皮膜は、水素注入を行わない沸騰水型原子力プラントの構造部材に形成される酸化皮膜と状態が異なっている。沸騰水型原子力プラントは、冷却材（液体状または気体状）と接触する面がステンレス鋼である構造部材、及び炭素鋼で製作された構造部材を含んでいる。

【0036】冷却材と接触する面がステンレス鋼である構造部材としては、冷却材と接触する内面がステンレス鋼である原子力圧力容器、原子炉圧力容器内に設置されたステンレス鋼製の炉内構造物（炉心シュラウド、ジェットポンプ、気水分離器及び蒸気乾燥器等）、原子炉圧力容器に接続された再循環系のステンレス鋼製の構造部材（再循環系配管及び再循環ポンプ等）、及び給水系のステンレス鋼製の構造部材（給水系配管等）がある。

【0037】炭素鋼で製作された構造部材としては、原子炉圧力容器にそれぞれ接続された原子炉浄化系の構造部材（浄化系配管等）、残留熱除去系の構造部材（残留熱除去系配管等）及びドレン配管系の構造部材（ドレン配管等）がある。原子炉圧力容器は、構造材である炭素鋼の内面にステンレス鋼を内張りして構成されている。

【0038】原子炉圧力容器を含む上記のステンレス鋼製の構造部材においては、冷却材と接触する面が、酸化除染液及び還元除染液等の除染液に接触する面となる。炭素鋼製の構造部材は、冷却材と接触する面が炭素鋼である構造部材であり、冷却材と接触する面が除染液と接触する面となる。

【0039】水素注入による原子炉内の冷却材を還元性にする運転下では、炭素鋼製の構造部材に含まれる鉄の酸化で生じる2価の鉄が3価に酸化され難いため、その構造部材の表面にはマグネタイトが多く生成される。しかし、2価の鉄は3価の鉄と比較して溶解し易いため、水素注入を行ったときにおける構造部材の表面に形成される2価の鉄の酸化皮膜の厚みは、水素注入を行わなかった場合に比較して薄くなる。このため、炭素鋼製の構造部材の表面が還元除染剤に接触すると、2価の鉄の酸化皮膜はもちろん母材の鉄も溶解する可能性がある。

【0040】しかし、図3の実験結果に基づけば、構造部材の表面に形成されるマグネタイトをヘマタイトに変えることによって、化学除染時において母材である鉄の溶解を抑制できる。

【0041】冷却材と接触する面がステンレス鋼である構造部材（以下、単にステンレス鋼製構造部材という）の表面には、水素注入の影響で、クロム系酸化物を含む酸化皮膜が形成されている。放射性核種である $Co^{58}$ 、 $Co^{60}$ （放射性コバルトという）はCrとの複合酸化物の形態でクロム系酸化物内に取り込まれている。

【0042】ちなみに、水素注入が行われない場合は、酸化皮膜内のCrは、クロム酸として冷却水中に溶解し、酸化皮膜内にクロム系酸化物はほとんど含まれていない。この場合には、放射性コバルトは、Feとの複合酸化物の形態で鉄系酸化物の皮膜内に取り込まれている。炭素鋼製の構造部材でも、放射性コバルトは、Feとの複合酸化物の形態で鉄系酸化物の皮膜内に取り込まれている。

【0043】以上の検討結果から、発明者等は、化学除染を酸化除染から始めることによって、炭素鋼製の構造部材、及び冷却材と接触する面がステンレス鋼である構造部材を化学除染する際の課題を解決でき、両者を一緒に化学除染できるとの、新しい知見を得ることができた。この課題は、炭素鋼製の構造部材の腐食減肉量の抑制、及びステンレス鋼製の構造部材からの放射性核種の早期除去である。

【0044】例えば、原子炉圧力容器内に供給した除染溶液を原子炉浄化系の構造部材内に供給し、原子炉圧力容器と原子炉浄化系との間で除染溶液を循環させることによって、ステンレス鋼製構造部材である原子炉圧力容器と炭素鋼製の原子炉浄化系の構造部材を一緒に化学除染することができる。このとき、最初に酸化除染を行い、その後に還元除染を行うことはいうまでもない。

【0045】原子炉圧力容器の内面、及び炉心シュラウド等の炉内構造物の表面に酸化除染剤が接触すると、表面の酸化皮膜に含まれているクロム系酸化物が酸化除染剤中に溶解する。その際、放射性核種である $Cr^{51}$ が、それらの構造部材から除去される。

【0046】また、クロムと複合酸化物を形成している放射性コバルトは、酸化除染剤の作用によって溶出しや

すい形態に変えられて酸化皮膜の中にとどまる。この酸化除染剤は、原子炉浄化系内に流れていく。

【0047】原子炉浄化系の構造部材（炭素鋼製）の表面に形成されたマグネタイトの酸化皮膜は、酸化除染剤と接触し、酸化除染剤の作用によって溶解しにくいヘマタイトに変化する。このため、酸化除染後の還元除染では、原子炉浄化系の構造部材は溶解しにくいヘマタイトによって表面が被われているので、還元除染剤によるヘマタイトの溶出速度が遅く母材の腐食減肉量を抑制できる。また、原子炉圧力容器の内面及び炉内構造物の表面の酸化皮膜内に残留している放射性コバルトは、還元除染剤により溶出される。

【0048】発明者等は、更に、酸化除染における温度の影響を調べた。この実験結果を以下に述べる。図5は、酸化除染の温度の影響を調べた実験結果である。この実験は、試験片としては、炭素鋼表面の酸化皮膜を形成していると考えられるマグネタイトをペレットにしたものを用いた。

【0049】この試験片を、過マンガン酸カリウムを500ppm含んだ水溶液に4時間浸漬させ、その後、ヒドラジンを含みpH2.5のシュウ酸水溶液に4時間浸漬させた。酸化除染での温度は過マンガン酸カリウム水溶液の温度を図5の○印の4点の温度に変えた4ケースで、上記の実験を行った。しかし、いずれのケースにおいても、シュウ酸水溶液の温度は95℃で一定に保持されている。

【0050】シュウ酸水溶液に4時間浸漬した後で、このシュウ酸水溶液に溶解している鉄の濃度を測定した。これら4ケースでの溶解鉄濃度が図5の各○印で示されている。酸化除染時の酸化除染液（過マンガン酸カリウム水溶液）の温度が70℃より高くなると溶解鉄濃度が減少する。これは、酸化除染液の温度が70℃を超えると、還元除染によっても鉄の溶出量が減少することを表している。これは、マグネタイトがヘマタイトに変化するので鉄の溶出量が抑制されているのである。

【0051】しかし、酸化除染液の温度が100℃になると酸化除染液は沸騰して蒸気になる。蒸気が発生すると、BWRプラントのような除染対象プラントの除染対象部分に水平部分が存在する場合には、水平部分の上側の面は、蒸気と接触し酸化除染液と接触しなくなる。このため、その面に対する酸化除染が行われなくなり、その後に行われる還元除染でもその面の除染が十分に行われなくなる。従って、酸化除染時における酸化除染液の温度は、70℃を超えて100℃未満の範囲にすることが望ましい。

【0052】この範囲にすることによって、除染対象部分である構造部材表面に形成されたマグネタイトがヘマタイトに変化する量が増加する。従って、構造部材の腐食減肉量が少なくなる。望ましくは、その酸化除染液の温度は、75℃以上で100℃未満の範囲にするとよ

い。酸化除染液の温度を75℃以上にすると、構造部材の腐食減肉量が顕著に減少する。いずれの範囲においても、100℃未満であるので蒸気の影響により酸化除染されない部分が生じることはない。酸化除染液の温度が90℃になると、溶解鉄濃度は、60℃のその1/2になる。

【0053】以上のような新しい知見に基づいてなされた本発明の化学除染方法の具体例を以下に説明する。

【0054】沸騰水型原子力プラント（以下、BWRプラントという）に適用した本発明の好適な一実施例である化学除染方法を、図1に基づいて説明する。本実施例に用いられる化学除染装置は、循環管路3を備え、水質測定装置4、循環ポンプ5、流量計6、10、加熱器7、カチオン樹脂塔11、触媒塔15、酸化剤供給装置21、酸化除染剤供給装置32、還元除染剤供給装置33及びpH調整剤供給装置34を、この順序で、循環管路3に設置している。水質測定装置4は、循環管路3に導かれる除染液のpH及び導電率を計測する。

【0055】循環ポンプ5は、除染液を、沸騰水型原子力プラントの除染対象構造部材、及び循環管路3内を循環させる。流量計7は、循環管路3内を流れる除染液流量を測定する。加熱器7は、除染液を設定温度に加熱する。

【0056】カチオン樹脂塔11は、内部にイオン交換樹脂の一種であるカチオン樹脂が充填され、除染液に溶解した金属イオン、放射性核種イオンを除去する。加熱器7とカチオン樹脂塔11との間の循環管路3には、バルブ8及び流量計10が設けられる。バルブ54がカチオン樹脂塔11の下流側で循環管路3に設けられる。

【0057】バルブ9が設けられたバイパス管路3Aの両端は、流量計10、バルブ8、カチオン樹脂塔11及びバルブ54をバイパスするように循環管路3に接続される。触媒が充填された触媒塔15は、除染液に含まれた還元除染剤を分解する。バルブ54と触媒塔15との間の循環管路3には、バルブ12及び流量計14が設けられる。バルブ55が触媒塔15の下流側で循環管路3に設けられる。バルブ13が設けられたバイパス管路3Aの両端は、バルブ12、流量計14、触媒塔15及びバルブ55をバイパスするように循環管路3に接続される。

【0058】酸化剤供給装置21は、流量計14と触媒塔15との間で循環管路3に接続される。酸化剤供給装置21は、過酸化水素タンク23及び流量調整バルブ24を有する。

【0059】触媒塔15及び酸化剤供給装置21によって、還元除染剤分解装置が構成される。ベント装置21が、バルブ55の下流側で循環管路3に接続され、還元除染剤の分解で発生するガス（主に炭酸ガス）を排出する。バルブ35を有する廃液排出管20が循環管路3に接続される。廃液排出管20は、除染剤分解後の廃液



(主に水)を排出する。

【0060】酸化除染剤供給装置32は、酸化除染剤が充填された酸化除染剤タンク16、ポンプ17及びバルブ18を備える。還元除染剤供給装置33は、還元除染剤が充填された還元除染剤タンク26、ポンプ27及びバルブ28を備える。pH調整剤供給装置34は、pH調整剤が充填されたpH調整剤タンク29、ポンプ30及びバルブ31を備える。

【0061】化学除染の対象となるBWRプラントの構成の概要について説明する。BWRプラントは、炉心を内蔵する、原子炉容器である原子炉圧力容器36を備える。原子炉圧力容器36は、内部に燃料集合体(図示せず)が装荷された炉心37を有する。炉心シュラウド38は、炉心37を取囲んでいる。複数のジェットポンプ39が、炉心シュラウド38と原子炉圧力容器36との間に形成される環状空間内に配置される。給水系の給水配管62が原子炉圧力容器36に接続される。

【0062】給水配管62は、バルブ61、63が設けられる。再循環系は、再循環系配管51は、一端が原子炉圧力容器36に接続され、他端がジェットポンプ39の上方で開口する。再循環ポンプ53及びバルブ52が再循環系配管51に設置される。原子炉浄化系の浄化系配管40は、再循環系配管51と給水配管62を連絡される。

【0063】バルブ41、ポンプ42、バルブ44及び脱塩器45が、浄化系配管40に設けられる。バルブ56が脱塩器45の下流側で除か系配管40に設けられる。バルブ44、脱塩器45及びバルブ56をバイパスするバイパス配管40Aが、浄化系配管40に接続される。バルブ43はバイパス配管40Aに設けられる。

【0064】ドレン配管系のドレン配管46は、原子炉圧力容器36の底部と浄化系配管40とを接続する。バルブ47がドレン配管46に設けられる。多数の制御棒駆動装置ハウジング48が原子炉圧力容器36の底部に設置される。制御棒駆動装置(図示せず)が、制御棒駆動装置ハウジング48内に設置される。

【0065】図示されていないが、残留熱除去系がBWRプラントに設けられる。残留熱除去系は、原子炉の運転を停止する際、停止後に原子炉圧力容器36内の冷却水が保有する熱量を除去する系統である。

【0066】残留熱除去系は、図示されていないが、再循環系配管51と原子炉圧力容器36を連絡する残留熱除去系配管を有し、更に、冷却装置である熱交換器を残留熱除去系配管に設置している。この系統は、複数系統あり、原子炉圧力容器36内の冷却水を再循環系配管51から残留熱除去系配管内に取り込んで熱交換器で冷却して原子炉圧力容器36内に戻す役割を有する。

【0067】BWRプラントの運転時における状態の概略を以下に説明する。液体状態の冷却材である冷却水は、給水配管62から原子炉圧力容器36内に供給され

る。再循環ポンプ53の駆動により、原子炉圧力容器36内の一部の冷却水は、再循環系配管51内に流入して再循環ポンプ53で昇圧され、ジェットポンプ39内に吐出される。この吐出流により、周囲の冷却水がジェットポンプ39内に吸引され、炉心37に導かれる。

【0068】冷却水が炉心37内を上昇する間に核燃料物質の核分裂で発生する熱で加熱され蒸気となる。気水分離器及び蒸気乾燥器で水分を除去された、気体状の冷却材である蒸気は、原子炉圧力容器36の上部から吐出され、タービン(図示せず)に導かれる。

【0069】原子炉圧力容器36内には冷却水の液面が生じており、この液面より上方の原子炉圧力容器36の内面は前述の蒸気と接触している。本BWRプラントでは、運転中において、原子炉圧力容器36内の炉内構造物の腐食を抑制するために、給水配管62から水素注入が行われている。水素注入は、BWRプラントの運転停止時には行われない。

【0070】BWRプラントに対する化学除染は、そのようなBWRプラントの運転が停止された後に行われる。この化学除染作業の手順について詳細に説明する。プラント停止後、原子炉圧力容器36の上蓋が取り外され、炉心37内の燃料集合体が原子炉圧力容器36外に取り出され、燃料貯蔵プール(図示せず)内に移動される。その後、原子炉圧力容器の上部に除染液排出装置65が仮設される。

【0071】除染液排出装置65は、仮設管路66によって化学除染装置の循環管路3の出口側に接続される。循環管路3の入り口側は、仮設管路71に接続される。仮設管路71は、仮設管路72、73及び74に分岐される。仮設管路72は、ポンプ42とバルブ44との間で浄化系配管40に接続される。仮設管路73は、バルブ46の下流側でドレン配管46に接続される。仮設管路74は制御棒駆動装置ハウジング48に接続される。

【0072】バルブ8、12、43、44、54、55、61が閉じられる。バルブ68を開き、水供給管67から水を循環管路3内に充填する。循環管路3、仮設管路66、71、72、73、74内が、水で充填される。

【0073】原子炉圧力容器36、浄化系配管40、ドレン配管46、再循環系配管51内には、もともと冷却水が充填されている。

【0074】ポンプ5を駆動して水を、循環管路3、仮設管路66、原子炉圧力容器36、仮設管路71と循環させる。原子炉圧力容器36と仮設管路71との間では、水は、(1)再循環系配管51、浄化系配管40及び仮設管路72、(2)ドレン配管46及び仮設管路73、(3)制御棒駆動装置ハウジング48及び74の3つのルートを流れる。水を循環させながら、加熱器7によって水を90℃に加熱する。

【0075】最初に、酸化除染が行われる。バルブ8、



12、18、28、31、35、43、44、54、55、61が閉じられており、バルブ9、13、41、47、52が開いている。バルブ68を閉じてバルブ18を開く。ポンプ17が駆動され、酸化除染剤タンク16から酸化除染液である過マンガン酸カリウム( $\text{KMnO}_4$ )の水溶液が循環管路3に供給される。

【0076】循環管路3内を流れる過マンガン酸カリウム水溶液の温度は90℃である。循環管路3内を流れる過マンガン酸カリウム水溶液中の過マンガン酸カリウム濃度が設定濃度に達したとき、ポンプ17を止めてバルブ18を閉める。過マンガン酸カリウムが所定の濃度(500ppm)になっていることは、水質測定装置4で測定した、循環管路3内を流れる水溶液のpH及び導電率により確認できる。

【0077】過マンガン酸カリウム水溶液(酸化除染液)は、駆動しているポンプ5により、第1設定時間の間、循環管路3及び原子炉圧力容器36を通る所定の経路を循環する。このようにして、原子炉圧力容器36、浄化系配管40、ドレン配管46及び制御棒駆動装置ハウジング48内が、過マンガン酸カリウムの作用によって、酸化除染される。

【0078】バルブ52が開いており、再循環ポンプ53が駆動される。原子炉圧力容器36内の過マンガン酸カリウム水溶液が、再循環系配管51及びジェットポンプ39内を流れる。再循環系配管51及びジェットポンプ39も酸化除染される。原子炉圧力容器36内の炉心シュラウド38も酸化除染される。

【0079】ステンレス鋼製構造部材の冷却水と接触する面には、水素注入の影響で、放射性コバルトとCrの複合酸化物が形成されている。

【0080】原子炉圧力容器36、炉内構造物である炉心シュラウド38及びジェットポンプ39等、及び再循

環系配管51等のステンレス鋼製構造部材に形成されているクロム系酸化物が、前述のように、酸化除染液と接触することによって溶出する。その際、放射性核種であるCr<sup>51</sup>も溶出する。

05 【0081】クロムと複合酸化物を形成している放射性コバルトは、過マンガン酸カリウムの作用によって溶出しやすい形態に変えられる。この放射性コバルトは、酸化除染液によっては溶出されず、酸化被膜内にとどまっている。浄化系配管40及びドレン配管46の内面に形成された酸化皮膜内に存在する鉄系酸化物のうち、マグネタイトは過マンガン酸カリウムの作用によってヘマタイトに変化する。

【0082】第1設定時間の酸化除染が終了した後、次に行う還元除染に影響を与える酸化除染剤を分解する。

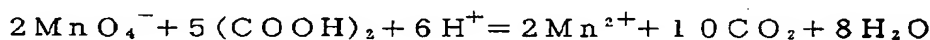
15 本実施例では、酸化除染剤として $\text{KMnO}_4$ を用いている。過マンガン酸イオン( $\text{MnO}_4^-$ )は、除染液中に溶解した金属イオン及び放射性核種イオンをカチオン樹脂塔11で除去する場合、カチオン樹脂塔11内のカチオン樹脂の性能を劣化させる。

20 【0083】このため、過マンガン酸カリウム水溶液が酸化除染中にカチオン樹脂塔11に供給されないようにバルブ8、54が閉じている。しかし、還元除染中には、それらのイオンを除去する必要があるので、バルブ8、54を開いて除染液をカチオン樹脂塔11に供給する必要がある。このため、還元除染に先立って、水溶液中の過マンガン酸イオンを分解する。過マンガン酸イオンの分解は、還元除染剤として用いられるシュウ酸を添加して(化2)の反応により、過マンガン酸イオンをマンガンイオン( $\text{Mn}^{2+}$ )にすることによって行われ

30 る。

【0084】

【化2】



…(化2)

【0085】この過マンガン酸イオンの分解方法は次の還元除染への移行も短時間にできるので便利である。シュウ酸は、バルブ28を開いてポンプ27を駆動することにより、還元除染剤タンク26から水溶液として循環管路3内に供給できる。なお、(化2)の反応により発生する気体( $\text{CO}_2$ )はベント装置21から系外に排出される。

【0086】酸化除染剤の分解が完了した後、前述の酸化除染の対象になった部分を還元除染する。還元除染剤が循環管路3内に供給される。ポンプ27を駆動して還元除染剤タンク26から、還元除染剤であるシュウ酸水溶液を循環管路3内に導く。また、バルブ31を開いてポンプ30を駆動し、pH調整剤タンク29からpH調整剤であるヒドラジンを循環管路3内に供給する。

【0087】水質測定装置4の測定値によって、循環管

路3内を流れるシュウ酸水溶液中のシュウ酸濃度が設定濃度に達したことを確認したとき、ポンプ27を停止してバルブ28を閉じる。シュウ酸の設定濃度は2000ppmである。

40 【0088】ヒドラジンの循環管路3内への注入は、カチオン樹脂塔11からヒドラジンがブレイクするまで行われる。還元除染時には、還元除染液が触媒塔15に供給されずしかも酸化剤供給装置22から過酸化水素が供給されないため、ヒドラジンは触媒塔15で分解されない。このため、ヒドラジンは、カチオン樹脂によって取り除かれることなくカチオン樹脂塔11からブレイクする。

【0089】ヒドラジンがカチオン樹脂塔11からブレイクしたとき、ポンプ30が停止されバルブ31が閉じられる。ヒドラジンがカチオン樹脂塔11からブレイク

した状態で、還元除染液中には設定量のヒドラジンが含まれており、還元除染液のpHは2.5となる。駆動しているポンプ5により、ヒドラジンを含むpH2.5のシュウ酸水溶液（還元除染液）は、第2設定時間の間、酸化除染時の酸化除染液の循環経路と同じ経路を循環する。再循環ポンプ53も駆動している。第2設定時間の間、酸化除染対象部分と同じ部分が還元除染される。

【0090】還元除染時においては、バルブ12、18、28、31、35、43、44、55、61が閉じられており、バルブ8、9、13、41、47、52、54が開いている。

【0091】還元除染時においては、還元除染剤である有機酸の一種のシュウ酸の作用によって、ステンレス鋼製構造部材の表面に存在する鉄系酸化物が溶出される。その際、酸化皮膜内に存在する放射性核種である放射性コバルト、 $Mn^{54}$ 、 $Fe^{59}$ が還元除染液中に溶出する。また、浄化系配管40及びドレン配管46等の還元除染液と接触する炭素鋼製構造部材においては、シュウ酸の作用によって表面に存在する鉄系酸化物が溶出する。その際、炭素鋼製構造部材の酸化皮膜内に存在する放射性コバルト、 $Mn^{54}$ 、 $Fe^{59}$ も還元除染液中に溶出する。

【0092】酸化除染によって構造部材から溶解した鉄イオン等の金属イオン、及び放射性核種イオンがそのまま還元除染液中に存在し、更に、還元除染によっても構造部材から金属イオン及び放射性核種イオンが溶解す



このため、放射性廃棄物量が低減できる。触媒塔15の分解処理能力に応じて、流量計14の測定値に基づいてバルブ12及び13の開度を調節し、所定流量の還元除染液を触媒塔15に供給する。また、ヒドラジンも、過酸化水素と触媒の作用により窒素と水に分解する。シュウ酸の分解によって発生した炭酸ガス、及びヒドラジンの分解によって生じた窒素は、ベント装置21から系外に排出される。触媒塔15内に充填される触媒としては、白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム等の貴金属触媒を用いる。

【0096】還元除染剤及びヒドラジンの分解率がもっとも大きいルテニウムを用いることが望ましい。還元除染剤の濃度が設定値以下（例えば10ppm以下）、ヒドラジンの濃度が設定値である5ppm以下に低下したとき、バルブ13を開きバルブ12、55を閉じて還元除染剤の分解処理を終了する。

【0097】触媒塔15に供給される還元除染液中の過酸化水素の濃度は、シュウ酸及びヒドラジンが分解するのに必要な濃度にする。この過酸化水素の濃度は、ヒドラジンのモル濃度の2倍とシュウ酸のモル濃度とを合計した値と同じモル濃度を下限とし、このモル濃度の3倍の値を上限とすることが望ましい。

【0098】過酸化水素濃度がその上限値を超えた場合には、触媒塔15から分解されなかった過酸化水素が流

る。

【0093】溶解した放射性核種イオンの増加によって化学除染装置の表面線量率が増加する。このため、流量計10の測定値に基づいてバルブ9の開度を減少してバルブ8の開度を増加する。シュウ酸水溶液は、還元除染の間、カチオン樹脂塔11に導かれる。シュウ酸水溶液に含まれている金属イオン及び放射性核種イオンは、カチオン樹脂塔11内のカチオン樹脂によって除去される。

【0094】第2設定時間が経過した時点で還元除染が終了する。その後、還元除染剤の分解処理が行われる。この分解処理時には、バルブ9、13、18、28、31、35、43、44、61が閉じられており、バルブ8、12、41、47、52、54、55が開いている。還元除染液は、触媒塔15に導かれる。触媒塔15に導かれる前に、流量調整バルブ24の開度を調節することによって過酸化水素タンク23から所定量の過酸化水素（ $H_2O_2$ ）が還元除染液に注入される。還元除染液に含まれるシュウ酸（還元除染剤）は、酸化剤である過酸化水素の存在下で、触媒塔15内の触媒の働きで（化3）の反応により容易に分解される。すなわち、シュウ酸は、分解によって炭酸ガスと水になる。

【0095】

【化3】

出する。この過酸化水素によりカチオン樹脂塔11内のカチオン樹脂が劣化し、補足していた放射性核種イオン等の再流出が発生する可能性がある。また、過酸化水素濃度が下限値未満になったときには、シュウ酸及びヒドラジンの分解が十分に行われなくなる。

【0099】その後、循環管路3及び除染対象構造部材内に残っている除染液を浄化する浄化工程が、実施される。浄化工程は、カチオン樹脂、及びイオン交換樹脂の一種であるアニオン樹脂が充填された混床樹脂塔（図示せず）を用いて行われる。図示されていないが、直列に配置された、冷却器、混床樹脂塔をこの順序で接続する別のバイパス管路が、流量計10とバルブ8の間の部分の循環管路3と、バイパス管路3Aと循環管路3との交点とバルブ54との間の部分の循環管路3とに接続される。混床樹脂塔が設けられるバイパス管路には、冷却器の上流側及び混床樹脂塔の下流側にそれぞれバルブが設けられる。

【0100】浄化工程では、冷却器の上流側及び混床樹脂塔の下流側の各バルブを開き、バルブ8及び54は閉じる。この浄化工程は、残留している還元除染剤であるシュウ酸が次の酸化除染に影響を与えるので、混床樹脂塔によりシュウ酸を除去する。また、その際に、除染液中に残存している放射性核種イオン及び金属イオンも混床樹脂塔で除去する。シュウ酸は陰イオンであるので混

床樹脂塔内のアニオン樹脂により除去され、放射性核種イオン、金属イオンはカチオン樹脂で除去される。

【0101】1回ずつの酸化除染及び還元除染が終了した後、除染対象構造部材の表面線量率が設定値以下に低下しない場合には、浄化工程の後に、前述の酸化除染及び還元除染を交互に繰り返して行う。表面線量率が設定値以下に低下するまで、酸化除染及び還元除染を交互に複数回繰り返してもよい。酸化除染の後には酸化除染剤の分解が行われ、還元除染の後には還元除染剤の分解及び浄化工程が行われる。

【0102】必要に応じてバルブ35を開いて、廃液排出管20を通して水を系外に放出する。

【0103】本実施例は、ステンレス鋼製構造部材と炭素鋼製構造部材とを連通した状態で、最初に、酸化除染液をステンレス鋼製構造部材と炭素鋼製構造部材の一方から供給し、その後に還元除染液を供給する。このため、構造部材の表面に形成されて酸化皮膜中のマグネタイトが還元除染液で溶解しにくいヘマタイトに変わる。このため、酸化除染の後に、還元除染液による還元除染を行っても、構造部材の腐食減肉量が低減される。

【0104】更に、ステンレス製構造部材及び炭素鋼製構造部材の除染を並行して行うことができるので、材質の異なる構造部材の部分が除染対象となっても放射性核種の除去を効率よく行うことができる。しかも、原子カプラントの除洗対象領域の除染を短時間に終了することができる。

【0105】更に、ステンレス鋼製構造部材と炭素鋼製構造部材を連通して各除染液を一方の構造部材から供給するので、各々の構造部材への各除染液の供給を簡単に行うことができる。

【0106】還元除染液がヒドラジンを含んでいるので、還元除染液のpHが酸性側から中性側に緩和される。このため、構造部材、特に炭素鋼製構造部材の母材の腐食量を低減できる。

【0107】本実施例では、酸化除染液の温度が90℃であるので、構造部材の腐食減肉量が著しく低減される。また、酸化除染液の温度が100℃未満であるので、酸化除染液の蒸気によって除洗されない箇所（水平部分）の発生が抑制される。

【0108】シュウ酸水溶液は前述のように炭酸ガスと水に分解され、ヒドラジンの窒素と水に分解されるので、放射性廃棄物の発生量は著しく減少する。

【0109】本実施例は、ヒドラジンとシュウ酸を触媒塔15で分解することができ、還元除染剤の分解のための装置構成または系統構成を単純化できる。

【0110】図1に示す実施例は、還元除染の前に行う酸化処理として、還元除染のあとに続く酸化除染と同じ方法を適用した例である。しかし、還元除染の前に行われる酸化除染では、酸化除染液として、表1に挙げる酸化種を1種類以上含む水溶液を用いてもよい。

【0111】図1の実施例では、酸化除染剤として過マンガン酸カリウムを用いたが、過マンガン酸を用いてもよい。また、触媒塔15の替りに紫外線照射装置を用いてもよい。過酸化水素の存在下で紫外線照射装置によって還元除染液に紫外線を照射することにより、シュウ酸を触媒塔15と同様に分解することができる。ただし、紫外線照射によって過酸化水素の存在下でヒドラジンを分解した場合には、アンモニアが生成される。

【0112】アンモニアはシュウ酸の分解にも悪影響を与え、シュウ酸の分解率が触媒塔15を用いた場合に比べて低下する。従って、有機酸である還元除染剤の分解手段として紫外線照射装置を用いた場合には、還元除染時にヒドラジンをを用いることを避ける必要がある。炭素鋼製構造部材の母材の腐食量低減のためにヒドラジンをを用いる場合には、ヒドラジンは紫外線照射装置とは別の分解装置によって分解し、紫外線照射装置へのヒドラジンの流入を避ける必要がある。

【0113】本発明の他の実施例である化学除染方法を、図6を用いて説明する。本実施例に用いられる化学除染装置は、仮設管路66によってバルブ56より下流側の浄化系配管40に接続される。本実施例では、図1の実施例で用いた除染液排出装置65が用いられない。

【0114】本実施例でも、図1の実施例と同様に、炭素鋼製構造部材及びステンレス鋼製構造部材に対する化学除染が行われる。本実施例では、酸化除染液及び還元除染液は、仮設管路66からバルブ56の下流側で浄化系配管40に導かれる。これらの除染液は、浄化系配管40、給水配管62をとって原子炉圧力容器36内に供給される。このとき、バルブ56及び63は閉じている。本実施例は、図1の実施例で生じる効果を得ることができる。また、本実施例では、図1の実施例では、除染されないバルブ56より下流側部分の浄化系配管40内も除染することができる。

【0115】

【発明の効果】本発明によれば、原子カプラントに対して構造部材の腐食減肉を抑制でき、かつ放射性核種の除去を効率良く行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の好適な一実施例である化学除染方法に用いられる化学除染装置の構成、及びこの化学除染装置の沸騰水型原子カプラントとの接続状態を示した図である。

【図2】炭素鋼に対して、最初に酸化除染を行った場合と、最初に還元除染を行った場合におけるそれぞれの腐食減肉量を比較した説明図である。

【図3】還元除染液中でのヘマタイト及びマグネタイトからの鉄イオン溶出速度を示す説明図である。

【図4】鋭敏化SUS304に対して、最初に酸化除染を行った場合と、最初に還元除染を行った場合におけるそれぞれの腐食減肉量を比較した説明図である。

【図5】酸化除染の温度と溶解鉄濃度との関係を示す特性図である。

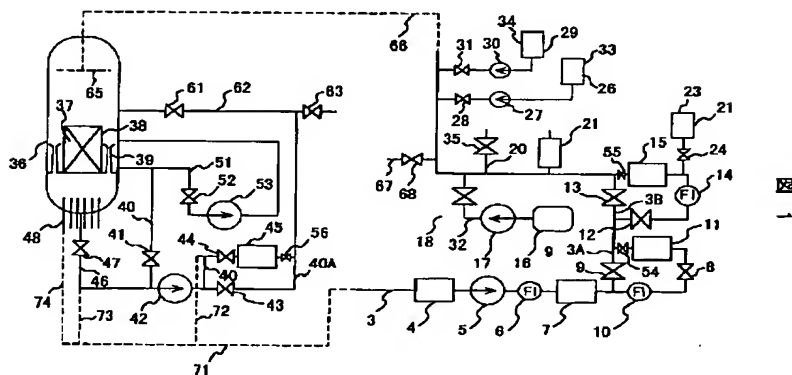
【図6】本発明の他の実施例である化学除染方法に用いられる化学除染装置の構成、及びこの化学除染装置の沸騰水型原子カプラントとの接続状態を示した図である。

【符号の説明】

3…循環管路、4…水質測定器、5…循環ポンプ、7…

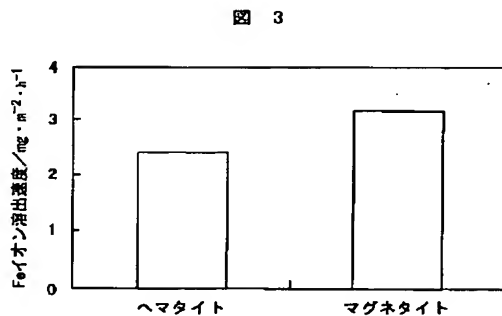
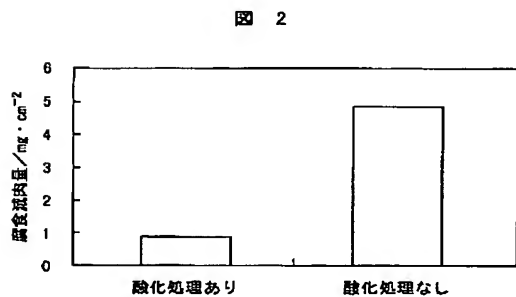
加熱器、11…カチオン樹脂塔、15…触媒塔、16…酸化除染材タンク、22…酸化剤供給装置、26…還元除染材タンク、29…pH調整剤タンク、32…酸化除染材供給装置、33…還元除染材供給装置、34…pH調整剤供給装置、36…原子炉圧力容器、38…炉心シールド、40…浄化系配管、46…ドレン配管、51…再循環系配管。

【図1】



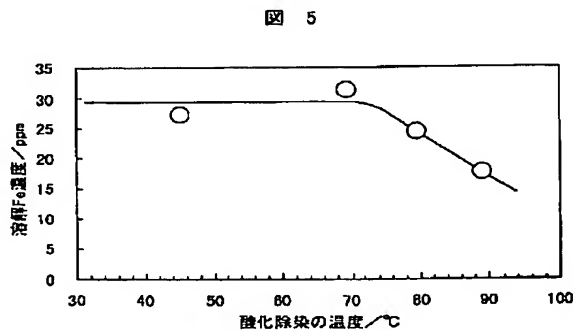
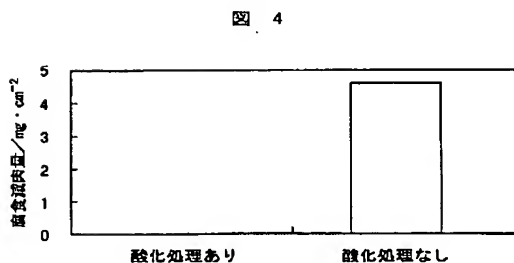
【図2】

【図3】

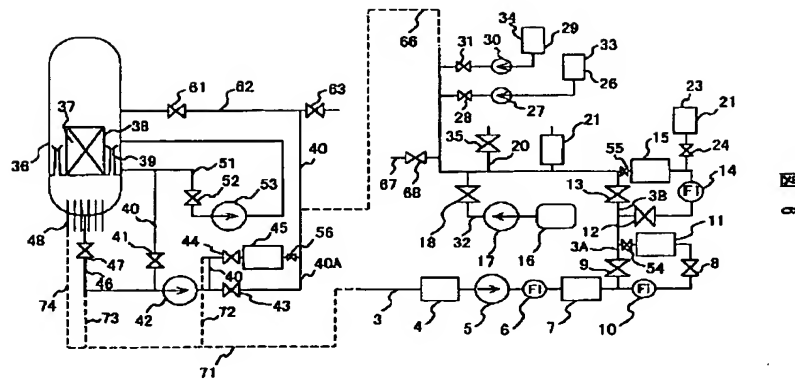


【図4】

【図5】



【図6】



## フロントページの続き

(72)発明者 穴沢 和美  
茨城県日立市幸町三丁目1番1号 株式会  
社日立製作所日立事業所内

(72)発明者 高森 良幸  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 植竹 直人  
茨城県日立市大みか町七丁目2番1号 株  
式会社日立製作所電力・電機開発研究所内

20 (72)発明者 長瀬 誠  
茨城県日立市大みか町七丁目2番1号 株  
式会社日立製作所電力・電機開発研究所内

(72)発明者 吉川 博雄  
大阪府大阪市中央区北浜二丁目2番22号  
栗田エンジニアリング株式会社内

(72)発明者 玉川 忠  
東京都中央区日本橋小伝馬町4-9 栗田  
エンジニアリング株式会社内

Fターム(参考) 3B201 AA47 AB53 BB05 BB82 BB92

30

CD22